

Válasz
Lázár Károly bírálata
„Határfelületek és szennyezők nanostruktúrált anyagokban”
című MTA doktori értekezéséről

Megköszönöm Lázár Károlynak, az MTA doktorának, hogy dolgozatomat értékelte. Köszönöm hasznos megjegyzéseit és kérdéseit, amelyekre az alábbiakban válaszolok.

- A szonokémiai eljárás felhasználásával előállított CoFe_2O_4 -ra vonatkozó megjegyzésre és az annak oxigénkoncentrációjára vonatkozó kérdésre együtt válaszolok:
A szonokémiai eljárás szerepe a vasnitrid és a kobaltferrit esetében lényegesen különbözött. Előbbi esetben fémes, utóbbi esetben oxidált állapotú vasat eredményezett és a szonokémiai eljárást követő hőkezelés célja a keletkezett amorf jellegű, de már CoFe_2O_4 összetételű- vagy attól csak kevésbé eltérő sztöchiometriájú - anyag szemcseméretének növelése volt. Az első, szonokémiai lépésben kapott anyag CoFe_2O_4 összetételét energiadiszipatív röntgenspektroszkópiai (EDX) mérések támasztották alá (amelyek egyébként kis mennyiségű szénszennyezőt is kimutattak), és az anyag nemfémes jellegét a Mössbauer spektrumok is egyértelműen mutatták. A Mössbauer spektroszkópiai mérések mind az első lépésben, mind a hőkezelés után kapott minta esetén, elsősorban a szuperparamágneses viselkedés vizsgálatát és az esetlegesen kis mennyiségben jelenlevő egyéb fázis kimutatását célozták. Az előállított kobaltferrit pontos összetételét nem vizsgáltuk.

- A második megjegyzés a vas-kobalt szételegyedésére vonatkozott. A kiváló Fe-Co kristályos szemcsék Mössbauer paraméterei valóban hasonlóak a tömbi ötvözetek koncentrációfüggéséhez, azonban miután ez a 35 at% Co koncentráció környékén szimmetrikusan visszakanyarodó görbe, a koncentráció meghatározása ez alapján nem egyértelmű. Az amorf Fe-Co ötvözetekre jellemző komponens fokozatos csökkenése, majd teljes eltűnése viszont markánsan jelentkezik a spektrumokban, ami a kaloriméteres mérések alapján bizonyítottan jelen levő amorf fázis mellett csak azzal magyarázható, hogy az amorf fázis egyre kevesebb vasat tartalmaz.

A mechanikai őrlésre vonatkozó kérdések:

- A króm vasba történő beépülését sokkal nehezebb a különböző anyagú téglékben való őrléssel vizsgálni, miután a legtöbb vasban oldott nemmágneses szennyező a krómhoz hasonló nagyságú (≈ 3 T) hiperfinom térváltozást okoz. A Fe-B amorf ötvözetek és a bcc-Fe hiperfinom tere között legalább kétszer ekkora a különbség, ez tette lehetővé, hogy a wolframkarbid és a Fe beépülését megkülönböztessük. Amint az 1. tézispontban leírtam, Cr esetében az átkristályosítás során létrejövő fázisok Mössbauer spektroszkópiai analízise sem ad megfelelő információt az összetétel meghatározásához.

- Egyensúlyi körülmények között a bór csak nagyon kis mértékben oldódik a vasban. Egy korábbi cikkünkben (J. Balogh et al. J. Appl. Phys. 77, 4997 (1995)) vizsgáltuk a Fe és a B mechanikai őrlés hatására történő elegyedését, de a létrejövő amorf ötvözet mellett vasban oldott bór nem tudtunk kimutatni. A krómhoz hasonlóan a bór beoldódása is nehezen különböztethető meg Mössbauer spektroszkópiával az egyéb esetleges szennyezőktől vagy a szemcseméret-csökkenésből származó vonalkiszélesedéstől. Nem kizárt azonban, hogy az őrlés során létrejöhessen az egyensúlyi értéknél nagyobb bór koncentráció, ami aktivációs analízissel esetleg kimutatható.

A határréteggel kapcsolatos kérdés:

- Amint az a 3.3 és a 3.4 ábrák összehasonlításából is látszik 1 nm feletti Fe rétegvastagságok esetén a Fe-Ag és a Fe-B határrétegek spektrumjáruléka alacsony hőmérsékleten teljes mértékben különböző. A Fe-Ag határrétegek a tömbi Fe értéknél nagyobb, míg a Fe-B határrétegek annál kisebb hiperfinom terekkel rendelkeznek. Az 5.3 ábrán két olyan Fe-Ag multiréteg spektruma látható, amelyekben a Fe rétegek nominális vastagsága csak 0.2 nm. Ilyen ultravékony Fe-réteg esetén a spektrumot már a spektrumvonalak jelentősebb, egy közel 3 T szélességű eloszlással jellemezhető kiszélesedése, valamint az izomér eltolódás és a hiperfinom terek korrelációjából eredő jelentős aszimmetria jellemzi. Ilyen jellegű aszimmetria azonban egyik Fe-B-Ag minta esetében sem volt tapasztalható. (Megjegyzem, hogy még ez esetben sem fordul elő 25 T alatti hiperfinom terű komponens, szemben a Fe-B határrétegekkel, ahol ezek az eloszlás meghatározó súlyú járulékaik.) A dolgozatban vizsgált Fe-B-Ag multirétegekben 1 és 2 nm vastag Fe rétegeket alkalmaztam és a Fe-B határrétegekre vonatkozó állítások alacsony hőmérsékleti méréseken alapszanak. Az 1 nm Fe rétegvastagság esetén a Fe réteg a rétegsorrendtől függően teljes vagy szinte teljes mértékben összekeveredett a B réteggel, így Fe-Ag határfelület nem különböztethető meg. Külön komponenst, ami megfeleltethető a Fe-Ag határfelületnek a 2 nm Fe rétegvastagságú minták esetében sem tudtam egyértelműen illeszteni a spektrumokra, így annak esetleges járulékát a tömbi jellegű Fe komponensre megengedett nagyobb vonalszélességgel vettem figyelembe. Itt megjegyzem, hogy egy a dolgozatban még nem szereplő, nemrég megjelent munkában (J. Balogh et al. Phys. Rev. B, 2012) a 8. tézispont állítását megerősítettem egy további módon is, csak három réteget tartalmazó, B/Fe/B és B/Fe/Ag minták konverziós elektronokkal mért Mössbauer spektrumának összehasonlításával.

Végül a két általános jellegű kérdésre válaszolok:

- A határrétegben található vasatomok mennyiségének meghatározása alacsony hőmérsékleti mérések alapján történt. Ha a hivatkozásban szereplő nagy Debye- hőmérséklet különbség fennállna, 4 K-en az is csak kevesebb, mint 3%-os különbséget jelentene az effektus valószínűségében és a tézisekben megfogalmazott állítások lényegét nem befolyásolná. A hivatkozott cikkben (amelynek az adatai egyébként sok szempontból vitathatóak) azonban nem a szemcse belseje és határrétege között véltek látni 100 K nagyságrendű különbséget a Debye-hőmérsékletben, hanem a minta egészének Debye-hőmérséklete volt ennyivel alacsonyabb a tömbi értéknél. Maga a minta hidegkondenzációs eljárással előállított nanoszemcsés porminta volt, amit a méréshez utólag tömörítettek, de a sűrűsége csak a tömbi érték 75%-a volt. A nanoszemcsés minta porózussága nagyon nagy szabad felülettel és esetlegesen nagymennyiségű oxigén-szennyezővel jár együtt. Az általam vizsgált határfelületek a szilárd fázison belül voltak és tekintettel a rácsrezgések kollektív jellegére a néhány atom vastagságú rétegekben nem tartom lehetségesnek ilyen mértékű különbség kialakulását.

- A diszlokációk és vakanciák bizonyosan hozzájárulnak a nanokristályos anyagokban tapasztalható vonalkiszélesedéshez, de hatásukat különválasztani a szemcsehatárok és a szennyezők járulékától nem tartom lehetségesnek.

Budapest, 2013-01-14

Balogh Judit